

⑤ Int. Cl.

⑥ 日本分類

日本国特許庁

⑪ 特許出願公告

C 07 c

16 B 631.1

昭47-14087

B 01 j

13(9) G 1

⑩ 特 許 公 報

⑭ 公告 昭和47年(1972)4月27日

発明の数 1

(全8頁)

⑭ ハイドロキシアルキルアクリレートまたはハイドロキシアルキルメタクリレートの製造方法

① 特 願 昭44-44409

② 出 願 昭44(1969)6月5日

③ 発 明 者 村山正之

新潟市天神尾38の3

同 阿部絃一

新津市新栄町23の16

④ 出 願 人 三菱瓦斯化学株式会社

東京都千代田区内幸町2の1の1

代 理 人 井里士 大坪昌治 外1名

発明の詳細な説明

本発明は高純度のハイドロキシアルキルアクリレートまたはハイドロキシアルキルメタクリレートを工業的に有利に製造する方法に関するものである。さらに詳しくは、三価の鉄化合物を触媒とした場合に、高純度のハイドロキシアルキルアクリレートまたはハイドロキシアルキルメタクリレートを工業的に有利に製造する方法に関するものである。

酸化アルキレンとアクリル酸またはメタクリル酸とを反応させてハイドロキシアルキルアクリレートまたはハイドロキシアルキルメタクリレートを合成するには塩基性物質またはテトラアルキルアンモニウム塩の触媒が有効でたとえばピリジン(U.S.P. 2484487)、メタクリル酸カリウム(U.S.P. 3314988)、テトラアルキルアンモニウム塩(U.S.P. 3059024)などが知られている。一方、ルイス酸である塩化第二鉄(B.P. 871767)、塩化アルミニウム(日特公昭42-17244)なども触媒として有効であることが知られている。

発明者らはさきにこれらの触媒を検討した結果、三価の鉄化合物が最も秀れた触媒作用を有し、かかる主触媒に、さらに助触媒として銅および銅化

合物、水銀および水銀化合物、クロムおよびクロム化合物、ならびにヨウ素の一種または二種以上を用いることにより、非常に反応速度が大きくなることをも見い出した(日特公-昭43-18890)。

かくの如く、酸化アルキレンとアクリル酸またはメタクリル酸を反応させてハイドロキシアルキルアクリレートまたはハイドロキシアルキルメタクリレートを合成する際に三価の鉄化合物を触媒として使用することは極めて秀れた方法であるがまた若干の欠点もある。その一つは本発明の目的製品からえられた重合体の性質に関するものである。本発明の目的製品であるハイドロキシアルキルアクリレートまたはハイドロキシアルキルメタクリレートは通常有機溶媒中で他のビニル単量体と共重合させて熱硬化性アクリル塗料として使用されることが多い。しかし乍ら三価の鉄化合物触媒を使用して合成したハイドロキシアルキルアクリレートまたはハイドロキシアルキルメタクリレートを前記のアクリル塗料を合成すると、かすかににごりを生ずることがあり、ときにはゲル化することもあることがわかった。

また第二の欠点は、目的製品の着色に関するものである。ハイドロキシアルキルアクリレートまたはハイドロキシアルキルメタクリレートの如き易重合性物質の合成及び/または蒸留には遊離基重合防止剤が通常使用され、ハイドロキノン遊離基重合防止効果も極めて大でかつ安価に入手可能であるので、これが使用されうれば工業的に有利である。しかし乍ら三価の鉄化合物触媒を使用し、遊離基重合防止剤としてハイドロキノンを使用した場合には、重合損失の少ない利益はあるけれども、目的製品の黄色化を避けることができなかった。

発明者らは、三価の鉄化合物のもつ秀れた触媒能力に着目して、さらに研究を進めた結果、前記の欠点の原因を明らかにし、その解決法をみいだ

3

して、本発明に到達した。

すなわち、第一の欠点である重合体の性質に関しては、にごりの生成又はゲル化は、製品中に存在するアルキレンジアクリレートまたはアルキレンジメタクリレート（以下ジエステルと称す）の量に密接に関連することが判明し、一般的には製品中のジエステルの量は0.5wt%以下が望ましく、1wt%以上になるとにごりの生成又はゲル化の原因となることがわかった。

ジエステルの生成は、発明者らの研究によれば次の2つの場合がある。

すなわち、その第1は三価の鉄化合物触媒の存在下で酸化アルキレンとアクリル酸またはメタクリル酸を反応させた際に、未反応の酸がなくなつた時点で過剰の酸化アルキレンが存在すると2モルのハイドロキシアルキルアクリレート、またはハイドロキシアルキルメタクリレートがアルキレングリコールとジエステルに変化して行く場合である（例えばハイドロキシエチルアクリレートを例とすれば $2\text{CH}_2=\text{CHCOOCH}_2\text{CH}_2\text{OH} \rightarrow \text{CH}_2=\text{CHCOOCH}_2\text{CH}_2\text{OCOCH}=\text{CH}_2 + \text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ ）。

第2は触媒および酸の存在の有無にかかわらず、高温において第1の場合と同様に2モルのハイドロキシアルキルアクリレートまたはハイドロキシアルキルメタクリレートがアルキレングリコールとジエステルに変化して行く場合である。

また第2の欠点である目的製品の着色化については、主として、ハイドロキノンが触媒として使用した三価の鉄化合物によつて酸化され、ベンゾキノンとなつて蒸留時に留出するためであることがわかった。

発明者らは、これらについて鋭意研究した結果、驚くべきことには、反応末期において反応系に二価のスズ化合物を加えることにより、三価の鉄化合物を触媒として使用した場合にみられる欠点はすべて解決されることを見出した。すなわち本発明は、反応末期に二価のスズ化合物を添加するという簡単な操作によつて、ジエステルの生成を抑制し、またハイドロキノンを経離基重合防止剤として使用した場合でもなんら着色のない目的製品をうることを可能ならしめたもので、工業的に極めて有利な、かつ高純度のハイドロキシアルキルアクリレートまたはハイドロキシアルキルメタ

4

リレートの製造方法を提供するものである。

さらに本発明は次の如き実施態様も包含するものである。すなわち、なんらかの方法で、ジエステルの増加をきたさぬような条件を選択し、反応を停止せしめてえられたハイドロキシアルキルアクリレート又はハイドロキシアルキルメタクリレートを精製する際に、前記反応停止後蒸留に至る工程で二価のスズ化合物を加えて蒸留することにより、ハイドロキノンを遊離基重合防止剤とした場合でもなんら着色のない目的製品をうる事が可能である。

ここに記された、ジエステルの増加をきたさぬような条件には次の如き場合が含まれる。すなわち、反応液中の未反応酸の濃度から予定された反応終点の手前において、適当な方法により反応系を冷却し、触媒が温度低下により実質的に触媒活性を失なうと同時に未反応酸が予定された濃度に到達するような冷却方法を選択し、このときに酸化アルキレンの吹込みを中止する方法、前記において酸化アルキレンの吹込み時期を溶解している酸化アルキレンとの関連において適宜選択する方法、強制冷却と酸化アルキレンの吹込み中止及び溶解している酸化アルキレンの脱気を並行して行なう方法などであり、これらの態様は、未反応酸の少なくなった時点で過剰の酸化アルキレンが存在しないようにすることによつて任意に選択しうるものである。

かくの如き二価のスズ化合物を使用せずに反応を停止させた場合には、予定された反応終点における未反応酸の濃度が、急激にジエステルの生成を増加させるに充分なほど低い酸濃度に近い値であつたとしても、反応系の温度低下により、触媒作用があらわれず、又は過剰の酸化アルキレンが存在せしめないで、操作上多少の煩雑さはあるが、ジエステルの増加をきたさぬような反応停止条件を選択することは可能である。しかし乍らかくの如く反応停止して得られる反応液を二価のスズ化合物を添加せずに蒸留した場合には、ハイドロキノンを遊離基重合防止剤として使用した場合などに、製品が着色化することはもちろんのこと、精製にあたつて蒸留温度に加熱したときに、三価の鉄化合物が存在するため種々好ましくない結果を招来する。それに対して、蒸留時に二価のスズ化合物を添加することにより上述の欠点は克服さ

5

れ、好適に蒸留しうるものである。

かくの如く、二価のスズ化合物を反応末期又は蒸留時にすなわち反応停止後蒸留に至る工程で添加することにより、該三価の鉄化合物の存在による悪影響を全くこうむることなく驚くべき大きな効果がえられるものであるが、その理由はいまだ充分明らかではない。反応末期に添加した場合には、二価のスズ化合物により三価の鉄化合物が還元されて触媒活性を失ない、反応末期における未反応酸の少なくなつた時点で急激に増加するジエステルの生成を抑制しうるためとも考えられる。また反応末期又は蒸留時に添加したことによつてハイドロキノンを経基重合防止剤として使用した場合でも製品の着色化が防止される理由は二価のスズ化合物により三価の鉄化合物が還元されて、主として三価の鉄化合物による酸化によつて生成されるベンゾキノンの生成を防止し、さらに既に生成したベンゾキノンを二価のスズ化合物によりハイドロキノンに還元することによるものと考えられる。

本発明は次のようにして行われる。すなわちその一方は酸化アルキレンとアクリル酸またはメタクリル酸とを三価の鉄化合物を触媒として、助触媒の存在下又は不存在下に反応液中の未反応酸が3~0.1 wt %、好ましくは0.8~0.3 wt %になつたときに二価のスズ化合物を加えるものである。酸化アルキレンとアクリル酸またはメタクリル酸との反応に三価の鉄化合物触媒を用いる場合には反応速度が大きいので加圧系で行なう必要がなく、アクリル酸またはメタクリル酸に触媒を溶かし、かきまぜながら50~90℃に保ち、常圧で酸化アルキレンを液またはガス状で吹込めば直ちに反応は進行する。反応温度はなるべく低い方がジエステルの副生が少ないので有利であるが低温ほど反応速度が小さくなるので50℃以上が適当である。また90℃より高温になるとジエステルが副生するのでさけた方がよい。ジエステルは未反応酸が0.1 wt %より少なくなると急激に生成してくるので未反応酸が3~0.1 wt %好ましくは0.8~0.3 wt %になつたときに二価のスズ化合物を三価の鉄化合物に対し、金属のグラム原子数で1.1倍以上、好ましくは1.5~3.5倍加えれば本発明の目的を達成するために充分である。二価のスズ化合物を、前記のように未反応酸が3

6

~0.1 wt %、好ましくは0.8~0.3 wt %になつた反応末期に添加する場合には、それによつてジエステルのみならずアクリル酸又はメタクリル酸の含有量の少ない最も高純度の製品を得ることができる。

しかし製品中の未反応酸が多くてもよい場合には、反応液中の未反応酸が3 wt %以上のときに二価のスズ化合物を加えて反応を停止せしめ、所望のアクリル酸又はメタクリル酸を含み、ジエステル含有量の少ない製品をうることも可能である。

本発明の他の実施方法は反応液を前記のように冷却、酸化アルキレンの脱気などして反応を停止せしめ、以後蒸留に至る工程で二価のスズ化合物を添加する方法である。この場合には、反応液中の未反応酸を0.1 wt %以下より少なくないように適当な冷却条件を選択し、また酸化アルキレンを注意深く吹き込むこと、吹き込みを中止すること、溶解している酸化アルキレンを脱気せしめることなどが必要である。この方法による場合も、使用される二価のスズ化合物の量は、三価の鉄化合物に対し、金属のグラム原子数で1.1倍以上、好ましくは1.5~3.5倍加えれば、本発明の目的を達成するために充分である。

二価のスズ化合物の添加時期は、目的製品の希望組成又は精製の態様（反応直後蒸留するか、一度冷却してから蒸留するかなど）によつて任意に選択しうるものである。

酸化アルキレンとしては酸化エチレン、酸化プロピレン、酸化ブチレンなどが用いられアクリル酸またはメタクリル酸1モルに対し酸化アルキレン1.0~1.3モルが使用される。触媒として用いられる三価の鉄化合物はハロゲン化物、チオシアン酸塩、硝酸塩、硫酸塩、有機酸塩などが好適に用いられる（Brit. P. 871767; Ger. P. 1147938および日特公昭43-

18890）、これら三価の鉄化合物を主触媒として、ほかに助触媒として銅および銅化合物、水銀および水銀化合物、クロムおよびクロム化合物、ならびにヨウ素の一種または二種以上を用いた場合においても、二価のスズ化合物を添加する効果はなんら変わることがなく、助触媒を加えることにより、反応速度が増大し低温かつ短時間で反応が進行するので加熱によるジエステルの生成が抑制され、一層好適である。

本発明において使用される二価のスズ化合物としては反応液に溶解するものであれば何れでもよく、具体的には、塩化第一スズ、臭化第一スズ、第一スズオキシクロライドなどの二価のスズのハロゲン化物が挙げられる。さらには、前述のごとき本発明の実施方法において未反応酸とアルキレンオキシサイドが共存する反応液にハロゲン化第一スズを添加した場合に生成するアクリル酸スズ臭化物、メタクリル酸スズ塩化物などで例示される二価のスズのモノカルボン酸スズモノハロゲン化物も反応液に可溶であり、本発明に係る二価のスズ化合物として使用できる。これに対して、酸第一スズ、水酸化第一スズ、さらにはしゅう酸第一スズ、酢酸第一スズなどは、上記反応液に不溶であり、本発明の目的を達成しない。

本発明において、好適には塩化第一スズまたは臭化第一スズが用いられる。またこれらの化合物は無水物、含水物、固体、溶液の何れの状態で加えてもよい。

* なお、反応中は通常の遊離基重合防止剤、たとえば、タンニン酸、フェノチアシン、ジフェニルアミン、N・N'-ジ-2-ナフチル-パラ-フェニレンジアミンなども用いることができるが、フェノール系の遊離基重合防止剤、たとえば、ヒドロキノン、パラメトキシフェノール、3・5-ジ-1-ブチル-4-ヒドロキシトルエン、2・5-ジ-1-ブチル-4-ヒドロキシトルエンなどのヒドロキノン誘導体が特に有効である。

次に二価のスズ化合物を使用した場合と使用しなかつた場合について比較説明する。第1表は実施例2（塩化第一スズを加えて反応を停止させた場合）の反応液及び実施例2とまったく同一の条件で反応を行ない、未反応メタクリル酸が3 wt %になつたときに酸化エチレンの吹込みを中止し、さらに未反応酸が0.8 wt %になつたときに加熱を中止し、1時間強制冷却を行なつて、未反応メタクリル酸0.4 wt %を含む実施例2と同様な反応液（25℃）について比較したものである。

第 1 表

	反 応 停 止 方 法	反応収率	蒸留収率	製 品 組 成			製 品 色 相
				HEMA	MAA	EDMA	
		mol %	wt %	wt %	wt %	wt %	APHA
実施例2	塩化第一スズを加える	97.0	93.5	98	0.4	0.3	2
比較例	塩化第一スズを加えずに急冷する	97.0	92.0	97	0.4	0.4	100以上

ただし

$$\text{反応収率} = \frac{\text{生成ハイドロキシエチルメタクリレートのモル数}}{\text{仕込みメタクリル酸のモル数}} \times 100$$

$$\text{蒸留収率} = \frac{\text{留出ハイドロキシエチルメタクリレート製品の重量}}{\text{仕込み粗ハイドロキシエチルメタクリレートの重量}} \times 100$$

HEMA : ハイドロキシエチルメタクリレート

MAA : メタクリル酸

EDMA : エチレンジメタクリレート

APHA : APHA とは黄色乃至褐色の度合を表わす語である (American Public Health Association の規定するもの)。すなわち Pt 0.500 g に相当する PtCl₄ · 2KCl (約 1.25 g) 及び Co 0.250 g に相当する CoCl₂ · 6H₂O (約 1 g) を比重 1.18 の塩酸 100 cc に溶かし水で薄めて 1000 cc にして stock solution とする。此の stock solution 16 cc をとり水で薄めて 100 cc にした時、其の液の色相が APHA 80 であり、stock solution 8 cc をとり水で薄めて 100 cc にした時の色相が APHA 40 である。

9

実施例2及び比較例において、比較例の反応停止条件として、最終的な反応液組成において両者が同一の組成を有するように、酸化エチレンの吹込み中止、冷却条件を適当に選択したために、反応収率、反応液組成において変化はない。

実施例2において、未反応メタクリル酸が0.4 wt %になったときに急冷せずに10~20分間反応温度に保てばジエステルは2~5 wt %に上昇し、また未反応メタクリル酸が0.4 wt %になったときに急冷して温度を下げて、比較的高温に保たれる数分の間に反応は進行し、未反応メタクリル酸が0.1乃至はそれ以下になるためにジエステルが1 wt %近くまで上昇することも、他の実験で確認されている。このようにわずか数分間反応が行き過ぎてもジエステルはかなりの量生産し、かつ工業装置において反応を直ちに停止させることは非常に困難であるので、反応停止の目的に二価のスズ化合物を使用することは極めて有効である。さらに、実施例2と比較例とで大きな差を生ずる他の点は製品色相である。すなわち、遊離基重合防止剤として工業的に極めて有利なハイドロキノンを使用し、さらに反応停止のために二価のスズ化合物を用いた場合には、製品に着色もなく有効に使用しうるが、二価のスズを使用しない場合には製品の着色が著しく、製品の着色が問題となる場合には、ハイドロキノンを使用しないことになる。

次に実施例をあげて本発明を説明する。

実施例 1

アクリル酸360gにハイドロキノン0.3gを加え、触媒として塩化第二鉄4gを加えて反応器に入れ、窒素ガスで反応器内を置換後80℃に加熱する。次に窒素吹込みを停止して酸化エチレンをガス状で40g/hrの速度で吹込む。反応時間6時間で未反応アクリル酸0.3 wt %になり、直ちに塩化第一スズ10gを加えて反応を停止させる。得られた粗ハイドロキシエチルアクリレートを4 mmHg abs. で単蒸留すると色相APHA 3の製品540gが得られ、その組成はハイドロキシエチルアクリレート98 wt %、アクリル酸0.3 wt %、エチレンジアクリレート0.3 wt %であつた。

実施例 2

メタクリル酸430gにハイドロキノン1gを

10

加え、触媒として塩化第二鉄0.8g、重クロム酸ナトリウム1.5gを加えて反応器に入れ窒素ガスで反応器内を置換後80℃に加熱する。次に窒素の吹込みを停止して酸化エチレンを液状で180g/hrの速度で吹込む。反応時間1時間20分で未反応メタクリル酸0.4 wt %になり、直ちに塩化第一スズ2gを加えて反応を停止させる。得られた粗ハイドロキシエチルメタクリレートを4 mmHg abs. で単蒸留すると色相APHA 2の製品611gが得られ、その組成はハイドロキシエチルメタクリレート98 wt %、メタクリル酸0.4 wt %、エチレンジメタクリレート0.3 wt %であつた。

実施例 3

アクリル酸360gに2-5-ジ-1-ブチルハイドロキノン1.5gを加え、触媒として硝酸第二鉄5gを加えて反応器に入れ窒素ガスで反応器内を置換後85℃に加熱する。次に窒素の吹込みを停止して酸化プロピレンをガス状で43g/hrの速度で吹込む。反応時間7時間で未反応アクリル酸0.8 wt %になり直ちに臭化第一スズ13gを加えて反応を停止させる。得られた粗ハイドロキシプロピルアクリレートを5 mmHg abs. で単蒸留すると色相APHA 2の製品608gが得られ、その粗製はハイドロキシプロピルアクリレート98 wt %、アクリル酸0.8 wt %、プロピレンジアクリレート0.1 wt %であつた。

実施例 4

メタクリル酸430gにパラメトキシフェノール0.8gを加え、触媒として硫酸第二鉄1g塩化第二銅1gを加えて反応器に入れ窒素ガスで反応器内を置換後75℃に加熱する。次に窒素の吹込みを停止して酸化プロピレンを液状で150g/hrの速度で吹込む。反応時間2時間で未反応メタクリル酸0.5 wt %になり、直ちに塩化第一スズ3gを加えて反応を停止させる。得られた粗ハイドロキシプロピルメタクリレートを4 mmHg abs. で単蒸留すると色相APHA 3の製品670gが得られ、その組成はハイドロキシプロピルメタクリレート98 wt %、メタクリル酸0.5 wt %、プロピレンジメタクリレート0.1 wt %であつた。

実施例 5

アクリル酸360gにハイドロキノン0.5gを

11

12

加え触媒として臭化第二鉄1gと無水クロム酸1gを加えて反応器に入れ、窒素ガスで反応器内を置換後70℃に加熱する。次に窒素の吹込みを停止して酸化ブチレンを液状で200g/hrの速度で吹込む。反応時間2時間で未反応アクリル酸0.3wt%になり直ちに臭化第一スズ3gを加えて反応を停止させる。得られた粗ハイドロキシブチルアクリレートに2mmHg abs.で単蒸留すると色相APHA 2の製品665gが得られ、その組成はハイドロキシブチルアクリレート98wt%、アクリル酸0.3wt%、ブチレンジアクリレート0.1wt%であつた。

*実施例 6~20

メタクリル酸430gに重合防止剤としてハイドロキノン1gを加え、次表に示した主触媒5×10⁻³モルおよび助触媒5×10⁻³モルを加えてその他は実施例2と同様の方法および条件で酸化エチレンと反応させた場合の反応結果を第2表に示す。

なお反応時間は1.5~2.5時間で未反応メタクリル酸0.5~0.3wt%になつたときに塩化第一スズを加えて反応を停止させた。

添加した塩化第一スズの量は三価の鉄化合物に

* 対し、金属のグラム原子数で3.0倍である。

第 2 表

実施例番号	主 触 媒	助 触 媒	反 応 率	蒸 留 率	製 品 組 成			製 品 色 相
					HEMA	MAA	EDMA	
	5×10 ⁻³ mol	5×10 ⁻³ mol	mol%	wt%	wt%	wt%	wt%	APHA
6	臭化第二鉄	硝酸第二銅	98.0	93.5	98	0.3	0.3	2
7	塩基性酢酸第二鉄	塩基性炭酸第二銅	97.0	94.0	98	0.5	0.3	2
8	硝酸第二鉄	シアン化第二水銀	96.5	92.0	98	0.4	0.3	0
9	硫酸第二鉄	塩化第一水銀	96.0	92.0	98	0.5	0.3	2
10	チオシアン酸鉄	酢酸第二水銀	96.5	93.0	98	0.4	0.3	4
11	塩化第二鉄	臭化第二クロム	98.5	93.5	98	0.3	0.4	0
12	塩化第二鉄	水酸化第二クロム	97.0	93.5	98	0.3	0.3	0
13	ヨウ化第二鉄	硝酸第二クロム	98.5	92.0	98	0.3	0.4	5
14	ヨウ化第二鉄	ナフテン酸クロム	98.0	91.0	98	0.4	0.4	3
15	塩基性酢酸第二鉄	酢酸第二クロム	97.5	94.0	98	0.4	0.3	0
16	塩基性酢酸第二鉄	リン酸第二クロム	96.5	92.0	98	0.5	0.4	0
17	硝酸第二鉄	クロム酸アンモニウム	98.0	93.0	98	0.3	0.3	2
18	硝酸第二鉄	重クロム酸ナトリウム	98.0	92.5	98	0.3	0.3	0
19	硫酸第二鉄	重クロム酸アンモニウム	97.5	92.0	98	0.4	0.3	0
20	硫酸第二鉄	ヨウ化第一銅	97.0	90.5	98	0.4	0.4	2

実施例 21

実施例1において、未反応アクリル酸が3wt%になつたときに酸化エチレンの吹込みを中止し、さらに、未反応酸が1wt%になつたときに加熱を中止し、1時間強制冷却を行なつて未反応アクリル酸0.3wt%を含む実施例1と同様の反応液(20℃)をえた。この反応液に実施例1と同様に塩化第一スズ10gを加えて蒸留し、実

施例1と同様の結果をえた。前記スズ化合物の添加は冷却後蒸留に至る工程で行なつた。以下の実施例にても同じ。

実施例 22

実施例2において未反応メタクリル酸が1wt%になつたときに酸化エチレンの吹込みを中止すると同時に30分間強制冷却を行つて、未反応メタクリル酸0.4wt%を含む実施例2と同様

13

の反応液(25℃)をえた。

この反応液に実施例2と同様に塩化第一スズ2gを加えて蒸留し、実施例2と同様の結果をえた。

実施例 23

実施例3において未反応アクリル酸が5wt%になつたときに、加熱を中止し、強制冷却して、1時間後に、酸化プロピレンの吹込みを中止し、未反応アクリル酸0.8wt%を含む実施例3と同様の反応液(23℃)をえた。

この反応液に実施例3と同様に臭化第一スズ13gを加えて蒸留し、実施例3と同様の結果をえた。

実施例 24

実施例4において未反応メタクリル酸が0.7wt%になつたときに酸化プロピレンの吹込みを中止し、同時に溶解している酸化プロピレンの脱気を行ないつつ強制冷却し、30分後に未反応メタクリル酸0.5wt%を含む実施例4と同様の反応液(30℃)をえた。

この反応液に実施例4と同様に塩化第一スズ3gを加えて蒸留し、実施例4と同様の結果をえた。

実施例 25

実施例5において、未反応アクリル酸が0.8wt%になつたときに、酸化ブチレンの吹込みを中止すると同時に40分間強制冷却を行なつて未反応アクリル酸0.3wt%を含む実施例5と同様の反応液(18℃)をえた。

この反応液に実施例5と同様に臭化第一スズ3gを加えて蒸留し、実施例5と同様の結果をえた。

実施例 26~40

以下において実施例26, 27, ……39, 40はそれぞれ実施例6, 7, ……19, 20に対応する。実施例6~20において、反応液中の未反応メタクリル酸が0.8~1.2wt%になつたときに、酸化エチレンの吹込みを中止すると同時に強制冷却を行ない、30分~1時間後に未反応メタクリル酸0.3~0.5wt%を含むそれぞれ対応する実施例6~20と同様な反応液(室温)をえた。

この反応液にそれぞれ対応する実施例6~20と同様に塩化第一スズ(三価の鉄化合物に対し、金属のグラム原子数で3.0倍量)を加えて蒸留し、それぞれ対応する実施例6~20と同様の結果をえた。

14

実施例 41

アクリル酸360gにハイドロキノン0.3gを加え、触媒として塩化第二鉄4gを加えて反応器に入れ、窒素ガスで反応器内を置換後80℃に加熱する。次に窒素吹込みを停止して酸化エチレンをガス状で60g/hrの速度で吹込む。反応時間4時間で未反応アクリル酸0.4wt%になり、直ちに第一スズオキシクロライド(3水和物)15gを加えて反応を停止させる。得られた粗ハイドロキシエチルアクリレート(4mmHg abs.で単蒸留すると色相APHA3の製品545gが得られ、その組成はハイドロキシエチルアクリレート98wt%、アクリル酸0.4wt%、エチレンジアクリレート0.4wt%であつた。

実施例 42

実施例41において、未反応アクリル酸が1wt%になつたときに酸化エチレンの吹込みを停止すると同時に、1時間強制冷却を行なつて、未反応アクリル酸0.4wt%を含む実施例41と同様の反応液を得た。

別途に、アクリル酸に塩化第一スズを分散せしめ、加熱下にエチレンオキシドを吹込むことによつてアクリル酸スズ塩化物を含む溶液約13g(二価のスズのグラム原子数約 5.3×10^{-2} に相当)を得た。該溶液を上記反応液に加えて蒸留したところ、実施例41とはほぼ同等の結果が得られた。

実施例 43

メタクリル酸430gにパラメトキシフェノール1gを加え、触媒として硝酸第二鉄5gを加えて反応器に入れ窒素ガスで反応器内を置換後80℃に加熱する。次に窒素の吹込みを停止して酸化エチレンを液状で80g/hrの速度で吹込む。反応時間3時間で未反応メタクリル酸0.4wt%になり、直ちに別途に調製したメタクリル酸スズ臭化物13gを含む溶液を加えて反応を停止させる。得られた粗ハイドロキシエチルメタクリレート(4mmHg abs.で単蒸留すると色相APHA2の製品605gが得られ、その組成はハイドロキシエチルメタクリレート98wt%、メタクリル酸0.4wt%、エチレンジメタクリレート0.3wt%であつた。

特許請求の範囲

1 三価の鉄化合物を触媒として酸化アルキレン

15

とアクリル酸またはメタクリル酸とを反応させ、
ハイドロキシアルキルアクリレートまたはハイド
ロキシアルキルメタクリレートを製造するにさい
し、反応を停止する工程で又は以後蒸留に至る工

16

程で該反応液に可溶の二価のスズ化合物を加える
ことを特徴とするハイドロキシアルキルアクリレ
ートまたはハイドロキシアルキルメタクリレート
の製造方法。